

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-277520

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

B01J 29/16
B01J 27/232
C10G 45/08

(21)Application number : 05-086937

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1993

(72)Inventor : CHIYODA OSAMU
OKI KATSUMI
FUJIKAWA TAKASHI
USUI ICHIJI

(54) PRODUCTION OF HYDRODESULFURIZING CATALYST FOR HYDROCARBON OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for production of the hydrodesulfurizing catalyst for hydrocarbon oil having excellent desulfurization activity by impregnating an inorg. oxide carrier with a soln. consisting of inorg. multiple acid salts of group 6 metals of the periodic table and carbonates of group 8 metals of the periodic table, thereby depositing this soln. on this carrier.

CONSTITUTION: This process for production of the hydrodesulfurizing catalyst for hydrocarbon oil comprises impregnating the inorg. oxide carrier with the soln. consisting of the inorg. multiple acid salts of the group 6 metals of the periodic table and the carbonates of the group 8 metals of the periodic table, thereby depositing this soln. on this carrier. The inorg. multiple salts of the group 6 metals of the periodic table are used and, therefore, the aq. soln. becomes acidic according to such process for production of the catalyst. The addition of the oxide materials, such as phosphoric acid for dissolving the carbonate of the group 8 metals is suppressed and the deposition of the metals at a high deposition rate by one stage of the impregnation treatment is enabled. As a result, the process for catalyst prepn. is simplified and a fuel oil with a low sulfur content of sulfur is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.03.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3060423

[Date of registration] 28.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-06185

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 21.04.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-277520

(43)公開日 平成 6年(1994)10月 4 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/16	Z	9343-4 G		
27/232		9342-4 G		
C 1 0 G 45/08	Z	2115-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-86937

(22)出願日 平成 5年(1993) 3月23日

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区麻布台 2丁目 3番22号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦 1丁目 1番 1号

(72)発明者 千代田 修

埼玉県幸手市権現堂1134- 2

(72)発明者 大木 勝美

埼玉県幸手市神明内1368

(72)発明者 藤川 貴志

埼玉県幸手市権現堂1134- 2

(74)代理人 弁理士 折口 信五

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法

(57)【要約】

【構成】無機酸化物担体に、周期律表第6族金属の無機複合酸塩と周期律表第8族金属の炭酸塩とから成る溶液を含浸させ、担持させることによる炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法。

【効果】りん酸を使用しないか、又はりん酸濃度を低く抑えた状態で、第8族金属の炭酸塩を高担持量で担体に担持させることができる。しかも得られた触媒は、触媒活性が高く、炭化水素油中に含まれる硫黄分を低くすることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機酸化物担体に、周期律表第6族金属の無機複合酸塩と周期律表第8族金属の炭酸塩とから成る溶液を含浸させ、担持させることを特徴とする炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素油の水素化脱硫触媒の製造方法に関し、詳しくは第8族金属の炭酸塩を高担持量で担持し、優れた脱硫活性を有する炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化水素油は、一般に硫黄化合物を含むため、それらの炭化水素油を燃料として使用した場合には、硫黄化合物中に存在する硫黄は硫黄化合物に転化して大気中に排出され、大気を汚染する。従って、大気汚染防止のためには、燃料として使用する炭化水素油は、硫黄含有量ができるだけ少ない方が望ましい。特に、最近、酸性雨や窒素酸化物などによる環境悪化が地球規模で進行している状況下では、この環境悪化問題を解決するために、炭化水素油中の硫黄分のより一層の低含量化技術の開発が望まれている。従来、硫黄含有量の少ない炭化水素油を得るには、炭化水素油を接触水素化脱硫することによって行われてきた。その接触水素化脱硫に使用されている触媒は、周期律表第6族金属と第8族金属を活性金属として、アルミナ、マグネシア、シリカなどの酸化物から成る担体上に担持した触媒であり、一般的に第6族金属としてはMoやWが用いられ、第8族金属としてはCoやNiが用いられている。

【0003】従来、これらの活性金属を担体上に担持させる方法としては、各種金属塩（主にアンモニウム塩や硝酸塩など）の水溶液を用いて含浸させる方法が用いられている。しかしながら、N、Clなどの原子を含む金属塩を使用する場合、金属塩中に含まれるN、Clなどの原子からなる化合物が、乾燥、焼成などの触媒調製段階において活性金属に悪影響を及ぼすという欠点がある。

【0004】一方、C、O原子からなる炭酸塩は、活性金属に悪影響は及ぼさない。炭酸塩を含浸用水溶液に使用するという試みは、特開平4-166231号公報でなされており、周期律表第8族金属の炭酸塩と第6族金属の酸化物とリン酸とから成る水溶液による調製法が開示されている。この方法は、水に対する溶解度が低い周期律表第8族金属の炭酸塩の溶解度を高くするため、りん酸を添加してpHを下けているものである。しかしながら、第8族金属を高担持量で調製しようとする、pHを下げるため多量のりん酸の添加が必要となる。その結果、第8族金属酸化物/P₂O₅比が低く抑えられてしまい、触媒活性が低下するという欠点があった。

【0005】

2

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の状況に鑑みてなされたものであり、N、Clなどの原子を含まずに、P₂O₅量を制御しつつ第8族金属の炭酸塩を高担持量で有し、優れた脱硫活性を有する炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決する手段】本発明者らは、りん酸を使用しないか、又はりん酸濃度を低く抑えた状態で、第8族金属の炭酸塩を高担持量で担体に担持させるために、鋭意研究した結果、第6族金属化合物として第6族金属の無機複合酸塩に着目し、更に鋭意研究した結果、第6族金属の無機複合酸塩と第8族金属の炭酸塩を併用した溶液を使用することにより、上記目的が達成できることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、無機酸化物担体に、周期律表第6族金属の無機複合酸塩と周期律表第8族金属の炭酸塩とから成る溶液を含浸させ、担持させることを特徴とする炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明の炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法において使用する担体は、無機酸化物である。無機酸化物としては、種々のものが使用でき、例えばシリカ、アルミナ、ボリア、クロミア、マグネシア、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカートリア、シリカーベリリア、シリカーチタニア、シリカーボリア、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-クロミア、チタニア-ジルコニア、シリカーアルミナ-トリア、シリカーアルミナ-ジルコニア、シリカーアルミナ-マグネシア、シリカーマグネシア-ジルコニアなど又はこれらの1種以上の混合物が挙げられる。これらの無機酸化物のうち、好ましいものとしては、アルミナ、シリカーアルミナ、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-ジルコニアが挙げられ、特に好ましくはγ-アルミナが挙げられる。これらの無機酸化物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0009】また、本発明の担体には、ゼオライトを含有させることが好ましい。ゼオライトとしては、種々のゼオライトを使用することができ、例えばA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、安定化Y型ゼオライト、超安定化Y型ゼオライト、HY型ゼオライト、L型ゼオライト、ZSM型ゼオライトなどが挙げられ、好ましくはHY型ゼオライト、安定化Y型ゼオライトが挙げられる。これらのゼオライトは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、担体中のゼオライトの含有割合は、1～50重量%が好ましい。

50

【0010】また、本発明の担体又は触媒には、モンモリロナイト、カオリン、ハロサイト、ベントナイト、アダバルサイト、ボーキサイト、カオリナイト、ナクライト、アノーキサイトなどの1種以上の粘土鉱物を含ませてもよい。これらの無機酸化物からなる担体の比表面積は、特に限定されるものではないが、 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。担体の細孔容積も、特に限定されるものではないが、 $0.4 \sim 1.2 \text{ cc/g}$ が好ましい。また、担体の平均細孔径も、特に限定されるものではないが、 $50 \sim 130 \text{ \AA}$ （オングストローム）が好ましい。

【0011】本発明の炭化水素油用水素化脱硫触媒の製造方法においては、上記担体に周期律表第6族金属の無機複合酸塩と周期律表第8族金属の炭酸塩とから成る溶液を含浸担持させる。周期律表第6族金属の無機複合酸塩としては、種々のものが使用できるが、クロム、モリブデン、タングステンの金属の無機複合酸塩が好ましく、特にモリブデン、タングステンの金属のヘテロポリ酸が好ましい。これらの無機複合酸塩の具体例としては、例えば、 $\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ で表されるモリブドリン酸、 $\text{H}_2[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ で表されるモリブドケイ酸、 $\text{H}_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ で表されるタングストリン酸、 $\text{H}_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ で表されるタングストケイ酸などが挙げられ、好ましくはモリブドリン酸、モリブドケイ酸が挙げられ、特に好ましくはモリブドリン酸が挙げられる。これらの無機複合酸塩は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】周期律表第8族金属の炭酸塩としては、種々のものが使用でき、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属の炭酸塩が好ましく、特にコバルト、ニッケルの炭酸塩が好ましい。これらの第8族金属の炭酸塩は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】本発明の製造方法においては、前記周期律表第6族金属の無機複合酸塩と周期律表第8族金属の炭酸塩とから成る溶液にりん酸を加えることが好ましい。りん酸としては、オルトリン酸、メタりん酸、ピロりん酸、三りん酸、四りん酸、ポリりん酸などが挙げられる。

【0014】周期律表第6族金属の無機複合酸塩と周期律表第8族金属の炭酸塩及び必要に応じて添加するりん酸を溶解させる溶媒は、特に限定されるものではなく種々の溶媒を使用することができ、例えば水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、芳香族類が挙げられ、好ましくは水、アセトン、メタノール、エタノール、*n*-ブタンノール、イソブタンノール、*n*-ブタンノール、イソブタンノール、ヘキサノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられ、特に好ましくは水が挙げられる。

【0015】上記溶液を構成する各成分の配合割合は、焼成後の触媒に対して酸化物換算で、第6族金属の無機複合酸塩が通常 $10 \sim 25$ 重量%、好ましくは $15 \sim 20$ 重量%であり、第8族金属の炭酸塩が通常 $2 \sim 15$ 重量%、好ましくは $5 \sim 10$ 重量%である。第6族金属の無機複合酸塩の配合割合が 10 重量部未満であると、第8族金属の炭酸塩が溶け難くなる傾向があり、 25 重量%を超えると触媒の表面積が小さくなり触媒活性が低下する傾向がある。また、第8族金属の炭酸塩が 2 重量%未満であると触媒活性が十分でなく、 15 重量%を超えると触媒の全体を覆ってしまい、触媒活性が低下し易い。また、りん酸を加える場合は、焼成後の触媒に対して酸化物換算で、りん酸が通常 $0.1 \sim 15$ 重量%であり、好ましくは $3 \sim 7$ 重量%である。りん酸が多過ぎると触媒活性が低下する。更に、溶媒の使用量は、担体 100 g に対して、通常 $50 \sim 150 \text{ g}$ であり、好ましくは $70 \sim 90 \text{ g}$ である。

【0016】本発明においては、上記担体に上記溶液を含浸させる。この含浸条件は、種々の条件を採ることができる。例えば、温度は $10 \sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、特に $15 \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましい。また、含浸中は、攪拌することが好ましい。さらに、含浸時間は、 30 分以上好ましい。

【0017】本発明の触媒は、上記含浸させて上記成分を担持した担体を乾燥、焼成を行うことにより製造することができる。乾燥は、風乾、熱風乾燥、過熱乾燥、凍結乾燥などの種々の乾燥方法により行うことができる。また、焼成温度は、適宜選定して決めればよいが、 $400 \sim 550^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $450 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。また、焼成時間は、 $2 \sim 10$ 時間が好ましく、特に $3 \sim 5$ 時間が好ましい。

【0018】本発明の触媒形状は、特に限定されるものではなく、通常の触媒形状に用いられる種々の形状にすることができ、大きさは通常 $1/10 \sim 1/22$ インチのものであり、その形状は炭化水素油が重質油であれば四葉型が好ましく、軽質油であれば円柱型が好ましい。本発明の触媒は、実際のプロセスに用いる場合は、公知の触媒あるいは公知の無機質酸化物担体と混合して用いてもよい。

【0019】本発明における炭化水素油としては、原油の常圧蒸留あるいは減圧蒸留で得られる軽質留分や常圧蒸留残渣、及び減圧蒸留残渣、コーカー軽油、溶剤脱歴油、タールサンド油、シェールオイル、石炭液化油などの種々の炭化水素油が挙げられる。商業規模での接触水素化処理による脱硫装置は、触媒を適当な反応器において粒子の固定床、移動床または流動床として使用し、該反応器に処理すべき油を導入し、高温高圧及び相当の水素分圧の条件下で処理して所望の脱硫を行う。最も、一般的には、触媒を固定床として維持し、油が該固定床を下方に通過するようにする。触媒は、単独の反応器で使

用することもでき、さらに連続したいくつかの反応器を使用することもできる。特に原料油が重質の場合には、多段反応器を使用するのが極めて好ましい。反応の好ましい例としては、炭化水素油を約200~500℃の、より好ましくは250~400℃の範囲で、液空間速度が約0.05~5.0 hr⁻¹、より好ましくは0.1~4.0 hr⁻¹の範囲で、及び水素圧力が約30~200 kg/cm² G、より好ましくは40~150 kg/cm² Gの範囲の条件下で触媒と接触させる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。触媒調製法の実施例を実施例1~3に示す。なお、実施例及び比較例で使用したHY型ゼオライトは、SiO₂/Al₂O₃のモル比が6であり、Na₂O含有量が0.3重量%以下であり、表面積が900~1100 (Langmuir, m²/g) 及び600~700 (BET, m²/g) であり、結晶サイズが0.7~1.0 μmであった。

実施例1

三角フラスコ中で、炭酸コバルト11g、りん酸4g、モリブドリン酸(H₂[PMo₁₂O₄₀])・30H₂O) 38gを水75gに溶解させ攪拌した水溶液を用いて、ナス型フラスコの中で比表面積336m²/g、細孔容積0.71cc/g、平均細孔径85Åのアルミナ担体(実質的にγ-アルミナから成る)100gに含浸した。常温にて、1時間含浸させ、乾燥(風乾)後、マッフル炉中で500℃にて4時間焼成を行って、触媒Aを得た。

【0021】実施例2

担体として比表面積321m²/g、細孔容積0.63cc/g<平均細孔径79ÅのHY型ゼオライト5重量%入りγ-アルミナを使用した以外は実施例1と同様の方法で調製し、触媒Bを得た。

【0022】実施例3

溶解させたりん酸の量を6.8gとした以外は、実施例

2と同様の方法で行い、触媒Cを得た。

【0023】比較例1

三角フラスコ中で、硝酸コバルト27g、りん酸6g、モリブデン酸アンモニウム25.5gを水70gに溶解させ、攪拌した水溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で行い、触媒Dを得た。

【0024】比較例2

担体として比表面積321m²/g、細孔容積0.63cc/gのHY型ゼオライト5重量入りγ-アルミナを使用した以外は、比較例1と同様の方法で調製し、触媒Eを得た。

【0025】比較例3

実施例1で用いた担体に、ナス型フラスコ中でモリブデン酸アンモニウム23.5gを水70gに溶解し、この溶液に担体100gを含浸した。1時間含浸後風乾し、500℃にて4時間焼成を行った。更に、硝酸コバルト25gを水70gに溶解した水溶液に含浸してコバルトを担持した。風乾後、500℃にて4時間焼成して触媒Fを得た。

20 【0026】比較例4

三角フラスコ中で、モリブドリン酸38gを水75gに溶解させ攪拌した水溶液を用いて、比表面積336m²/g、細孔容積0.71cc/gのアルミナ担体(実質的にγ-アルミナから成る)100gに含浸した。1時間含浸させ、乾燥後、500℃にて4時間焼成を行った後、コバルトを担持させるため、炭酸コバルト11gを水75gにりん酸4gを加えた溶液に溶解させようとしたが、完全に溶解せず、りん酸を加えていくと最終的にゲル状物質となり、含浸不可能となってしまった。したがって、炭酸コバルトを担持させるときに、モリブドリン酸を使用しないと、多量の担持は困難である。実施例1~3及び比較例1~3の触媒A~Fの組成を表1に示し、その性状を表2に示した。

【0027】

【表1】

		組成（重量％）					触媒
		CoO	MoO ₃	P ₂ O ₅	ゼオライト	Al ₂ O ₃	
実施例	1	5	20	3	—	72	A
	2	5	20	3	3	69	B
	3	5	20	4	3	68	C
比較例	1	5	15	3	—	73	D
	2	5	15	3	4	73	E
	3	5	15	—	—	80	F

【0028】

* * 【表2】

	表面積 m ² /g	細孔容積 cc/g	細孔径 A
触媒 A	216	0.45	88
触媒 B	235	0.39	84
触媒 C	223	0.42	85
触媒 D	295	0.49	71
触媒 E	280	0.48	72
触媒 F	266	0.55	76

【0029】上記実施例及び比較例で示した触媒A～Fを用いた軽油の水素化脱硫反応の実施例を表3に示した。

軽油の水素化脱硫反応

原料油：LGO（比重（15/4℃）0.851

硫黄分 1.35重量％、窒素分 20ppm、粘度（@30℃）5.499cst）

反応条件：反応温度 350℃

※反応圧力 35kg/cm²

液空間速度 4hr⁻¹

装置 固定床方式による高圧流通式反応装置

評価方法：上記運転条件下、100時間通油後の硫黄含有量を調べた。

【0030】

【表3】

※

触媒	A	B	C	D	E	F
硫黄分（ppm）	680	700	650	900	1200	1300

【0031】

【発明の効果】本発明の触媒の製造方法によると、周期律表第6族金属の無機複合酸塩を用いているため、その

水溶液が酸性になり、第8族金属の炭酸塩を溶解させるのに、りん酸などの酸性物質の添加を抑えることができ。しかも、1段階含浸処理で金属を高担持量で担持す

ることができ、非常に脱硫活性の優れた触媒を製造することができる。その触媒は、従来の触媒に比して、同一反応条件下、速度定数から求めた脱硫比活性が、著しく*

*高い。このように、触媒調製の過程を簡略化した上に硫黄含有量の少ない燃料油の製造が可能のため、実用上極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 薄井 一司

千葉県野田市岩名 1-62-10